

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-222502

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/11			G 0 2 B 1/10	A
B 0 5 D 5/00			B 0 5 D 5/00	Z
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
27/00			27/00	N
G 0 2 F 1/1335	5 3 0		G 0 2 F 1/1335	5 3 0
			審査請求 未請求 請求項の数10	O L (全 10 頁)
(21) 出願番号	特願平8-30619		(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月19日		(72) 発明者	山田 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
			(72) 発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
			(72) 発明者	安田 知一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜およびその製造方法および表示装置

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率かつ十分な膜強度有する層を容易に形成し、表示装置等において、外光による反射光を防止する優れた反射防止膜を提供する。

【解決手段】 平均粒径が共に200nm以下の、ガラス転位点の異なる2種以上の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種は含フッ素重合体であるとともに、この層が2個以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にマイクロボイドを含有させた低屈折率層である反射防止膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が共に200nm以下の、ガラス転位点の異なる2種以上の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種は含フッ素重合体であるとともに、この層が2個以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にクロロイドを含有させた低屈折率層であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 該微粒子の少なくとも一種が熱架橋性基が共重合されている重合体から成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 該微粒子の少なくとも一種がシランカップリング処理されていることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項4】 該微粒子の少なくとも一種がコア・シェル構造を有することを特徴とする請求項2または3に記載の反射防止膜。

【請求項5】 形成された低屈折率が少なくとも0.3重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項6】 該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項7】 該微粒子の少なくとも一種がパーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソールの単体重合体或いはテトラフルオロエチレンとの共重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項8】 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項9】 請求項1の反射防止膜を配置した表示装置。

【請求項10】 請求項1の反射防止膜をガラス転移点の低い重合体微粒子のガラス転移温度より高く、かつガラス転移点の高い重合体微粒子のガラス転移温度より低い温度で熱処理する製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量産性、対汚染性に優れた、表示装置、特にLCD（液晶表示装置）等のディスプレイにおける外光の反射防止膜の膜強度改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可視光のような波長域を有する光に対する反射防止膜としては、金属化合物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるもののある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射防止できないのに対し、このよう多層膜においては、積層数が多いほど広い波長領域で有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理蒸着法等の手段によって金属化合物等を3層以上に積層した物が用いられてきた。しかしながら

ら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理系を何回も行う必要がある。非常に高コストなものとなっていた。また、表面の附着性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のためには例えば新たな含フッ素樹脂からなる層を設ける必要があった。

【0003】上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF₂の中間の屈折率を持つSiO₂超微粒子とMgF₂超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO₂の混合比を減少させてMgF₂の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。

【0004】また、特開平5-13021号公報には、MgF₂、SiO₂等の低屈折率を有する超微粒子を用いた反射防止膜において、この超微粒子が基板上に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が得られることが記載されている。

【0005】また、特開平7-92305号公報には、内層がメタクリル酸メチル、メタアクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソプロキシメチルアクリルアミドからなり、外層がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルからなる2層構成の屈折率1.428の超微粒子が表面に露出して凹凸が形成された反射防止膜によって光線透過率が5%増加した事が記されている。

【0006】更に、特開平7-16806号公報には、テトラフルオロアクリレートとMgF₂ゾルの混合物を塗布後、電子線照射により前記フッ素有機物成分を重合、硬化することにより得られるような、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸状表面となっている反射防止膜によって、光線透過率が約6%向上する事が記されている。

【0007】しかしながら、前記特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜は、混合比の異なる塗布層を積み重ねて得られるため、膜の形成の煩雑さと屈折率のコントロールの困難さが問題であった。また、前記特開平5-13021号公報の反射防止膜においては、最表層の超微粒子がバインダーで覆われているために屈折率を緩やかに変化させる事が困難な事、焼き付け温度が高温であるために用いられる基材が限定される等の問題があった。また、特開平7-92305号公報に記載の反射防止膜は、含フッ素樹脂を含む超微粒子がフッ素を含有しない樹脂成分を含むために屈折率が1.428となり、充分な反射防止効果が得られず、特開平7-16806に記載の反射防止膜は、やはり超微粒子として用

いている MgF_2 自体の屈折率が 1.38 であるために、十分な反射防止効果が得られないという問題点があった。

【0008】そこで発明者らは、平均粒径が 200 nm 以下である含フッ素重合体からなる微粒子を含み、微粒子が少なくとも 2 個以上積み重なることによって微粒子同士の間平均してマイクロボイドを含有した膜により低屈折率層の形成が可能であり、該低屈折率層を含んだ反射防止膜を形成することで優れた反射防止効果が得られることを見いだした。

【0009】しかし、単に微粒子同士を積層しただけでは粒子間の付着性が不十分であるため、膜強度が十分でなく、耐久性が劣るといった欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マイクロボイドを含有する低屈折率層を含んだ反射防止膜において、その低屈折率層の膜強度、耐久性を改良することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の課題は下記の反射防止膜によって解決される。

(1) 平均粒径が共に 200 nm 以下の、ガラス転位点の異なる 2 種以上の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも 1 種は含フッ素重合体であるとともに、この層が 2 層以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にマイクロボイドを含有させた低屈折率層であることを特徴とする反射防止膜。

(2) 該微粒子の少なくとも一種が熱安定性基が共重合されている重合体から成ることを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

(3) 該微粒子の少なくとも一種がシランカップリング処理されていることを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

(4) 該微粒子の少なくとも一種がコーション構造を有することを特徴とする (2) または (3) に記載の反射防止膜。

(5) 形成された低屈折率層が少なくとも 0.3 重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

(6) 該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

(7) 該微粒子の少なくとも一種がパーフルオロ-2-ジメチル-1,3-ジオキソールの単独重合体またはテトラフルオロエチレンとの共重合体を含むことを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

(8) 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止膜。

(9) (1) に記載の反射防止膜を配置した表示装置。

(10) (1) に記載の反射防止膜をガラス転移点の低

い重合体微粒子のガラス転移温度より高く、かつガラス転移点の高い重合体微粒子のガラス転移温度より低い温度で熱処理する製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜によって優れた反射防止効果が得られた事については以下のように説明できる。

【0013】図 1 に、含フッ素重合体微粒子を含むブレンド粒子層からなる反射防止膜を示す。図中で、1 は微粒子層と空気が混在している層（マイクロボイド含有層）、3 は基材である。マイクロボイドは 1 の層中にはほぼ均一に分散して存在する。また、この低屈折率層は、反射防止を行うべき透明基材の裏面に設けられる。なお、ガラス転移点の異なる重合体微粒子はそれぞれ平均粒子サイズが異なっている。本発明においては、粒子間のボイドおよび粒子と基材との間に形成されるボイドが均一であること、およびボイドが光を散乱しない大きさであることに特徴がある。従って該低屈折率層は、微視的にはマイクロボイド含有微粒子多孔質膜であるが、巨視的には均一な低屈折率層とみなすことができる。

【0014】空気屈折率は 1 であり、本発明における微粒子の屈折率は空気屈折率 1 よりも高い。本発明の低屈折率層の屈折率は、重合体を微粒子にすることによって、素材の屈折率よりもマイクロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。従って、空気層と基材 3 の間に位置するマイクロボイド含有層 1 の屈折率は、空気層の屈折率と微粒子自体の屈折率の間に位置することになる。

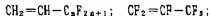
【0015】単分散の粒径を有する微粒子が最密充填された場合には、微粒子間に 26% の空隙（マイクロボイド）ができ、単純立方充填の場合は 48% が増える。実際には粒径にある程度の分布が存在するために、実際のマイクロボイドの含有率は計算値からは若干減るものの、50% 程度のマイクロボイド膜の形成が可能である。また、微粒子同士の密着方法や密着条件によっても空隙率は変化する。マイクロボイドの含有量が高くなると、膜の機械的強度を損なってしまうため、膜強度の観点からもマイクロボイドの含有量は 50% 以下であることが好ましい。

【0016】本発明において用いられる微粒子の粒径は 200 nm 以下、5 nm 以上であり、膜強度向上のためには 50 nm 以下が好ましい。このような微粒子の例として、ポリマーラテックスが挙げられる。微粒子の粒径が増大すると前方散乱が増加し、200 nm を越えると散乱光に色付きが生じ、好ましくない。

【0017】微粒子を形成する重合体のモノマー単位には特に限定がなく、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル類のほか、スチレン誘導体、塩化ビニル

重合体、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体、ウレタン類などを挙げることができるが低屈折率化のためには含フッ素モノマーを用いることが有効である。実際には、低屈折率化の実現のため含フッ素モノマーの単独重合または共重合体、あるいは含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとの共重合体の使用が必要となる。但し、膜強度改良のためにブレンドする微粒子については、屈折率に悪影響を及ぼさない範囲で非フッ素重合体を少量用いることが可能である。微粒子を含む低屈折率膜は0.3重量分率以上のフッ素原子を含むことが好ましい。

【0018】以下に含フッ素モノマーを挙げるがこれに限定されない。特に、パーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソールの単独重合体或いはテトラフル*

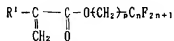


【0023】

*オロエチレンとの共重合体は屈折率が非常に低いために好ましく用いられる。

【0019】

【化1】



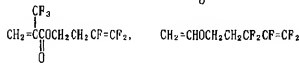
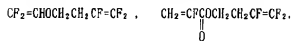
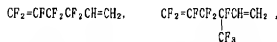
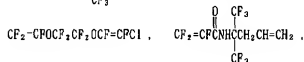
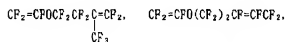
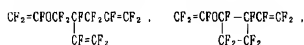
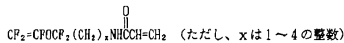
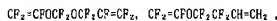
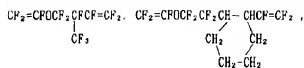
【0020】式中、R¹は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表し、p、nは正の整数を表す。又、下記のモノマーを挙げることもできる。

【0021】また、下記のモノマーを用いることができる。

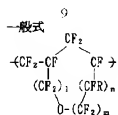
【0022】

【化2】

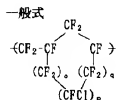
※ ※ 【化3】



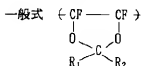
【0024】前記のモノマーを用いた含フッ素重合体として、下記のもの挙げられる。 * 【0025】
* 【化4】



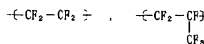
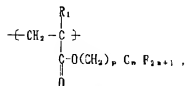
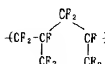
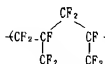
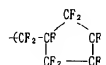
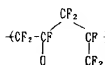
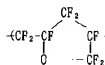
(ただし、 l は0~5、 m は0~4、 n は0~1、 $l+m+n$ は1~6、 R はF又は CF_2)、



(ただし、 o 、 p 、 q は0~5、 $o+p+q$ は1~6)、



(ただし、 R_1 はFまたは CF_2 、 R_2 はF又 CF_2)



【0026】含フッ素重合体の屈折率はフッ素原子の含有量と共にほぼリニアに低下し、膜としての屈折率はマイクロボイドの含有量の増加と共にさらに低下する。この両方のたし合わせとしての層の屈折率を十分に低くするためには、含フッ素重合体が0.35重量分率以上、0.75重量分率以下のフッ素原子を含み、含フッ素重合体微粒子からなる層が0.10体積分率以上、0.50体積分率以下のマイクロボイドを含むことが必要となる。

【0027】本発明における反射防止膜の重合体粒子には結晶性、非晶性のいずれのものも用いる事ができる。これまでに結晶性を有する重合体粒子は光線透過率を低減させるために光学材料の膜としては用いる事ができなかったが、光の波長よりも十分に小さな粒径を有する微粒子を用いる事によって、結晶性を有するものであっても*

* 光線透過率を低減する事無く反射防止膜として用いる事ができる。

【0028】微粒子層間でマイクロボイドを残存させるためには、用いる微粒子のガラス転移点は製膜温度以上であることが好ましいが、ガラス転移温度が高いと粒々の融着が妨げられ連続膜が形成されないため膜強度が悪化する。そこで発明者らの鋭意検討の結果、微粒子層層間のマイクロボイドを残存させつつ膜強度および付着性を付与する有効な手段を見いだした。

【0029】すなわち、ガラス転移点の異なる微粒子のブレンドである。ブレンド微粒子を預備後製膜温度をブレンド粒子の内最も低いガラス転移点付近とすることでガラス転移点の低い粒子がわずかに変形して結着剤の役目を果たし、粒子間の付着性が改良されるため十分な膜強度が付与できる。但し、ブレンドする微粒子のガラス

11

転位点が極めて近いと全ての微粒子が変形してミクロバイドが減少してしまうため、ガラス転位点は最低5℃離れていることが必要であり、ガラス転位点の幅や製膜温度のゆらぎを考慮すると20℃以上昇っていることが好ましい。

【0030】また、これらのブレンド粒子に相互反応可能な熱架橋基を導入することによっても粒間の共有結合生成による膜強度改良が可能である。熱架橋性基として好適に使用できるものとしては、熱により反応する官能基であれば特に限定はなく、例えば、イソシアナート基、ブロックイソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルゲヒド基、カルボニル基、ヒドランジ基、カルボキシル基、メチロール基、活性メチレン基を有する化合物のほか、ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル、ウレタンなどから選ばれる官能基を含む粒子を挙げることができる。また、本発明において熱架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が熱で分解した結果反応性を示すものであってもよい。使用する熱架橋基導入粒子は相互反応可能な基を導入した2種以上をブレンドすることが好ましいが、イソシアナート基、エポキシ基など自己架橋が可能な基についてはブレンドの必要はない。

【0031】十分な膜強度付与のためには架橋基導入粒子は多い方がよいが、全ての粒子に導入されている必要*

第1層 $m \leq \lambda/4 \times 0.7 < n \leq d \leq m \leq \lambda/4 \times 1.3$

第2層 $n \leq \lambda/4 \times 0.7 < n \leq d \leq n \leq \lambda/4 \times 1.3$

ただし、mは正整数、nは奇の正整数である。

【0035】本発明の反射防止膜を形成する基材としては、各種のプラスチックフィルムが使用でき、セルロース誘導体（例えば、トリアセチル（TAC）、ジアセチル、プロピオニル、ブタノイル、アセチルプロピオニルアセテート、ニトロなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、特公昭418-40414号に記載のポリエチレン（特にポリエチレンテラフレート、バリ-1、4-シクロヘキサジメチレンテラフレート、ポリエチレン1、2-ジフェニルエチン-4、4-ジカルボキシレート、ポリブチレンテラフレート、ポリエチレンテラフレートなど）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート等のような各種透明樹脂が好ましく用いられる。

【0036】また、多層膜として用いる場合には、高屈折率層の素材として、以下の様なものが用いられる。

【0037】有機材料としては比較的高屈折率の高い液膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール系50

12

*はなく、全粒子の10%以上であれば十分である。

【0032】また、これらの微粒子の少なくとも一種をシランカップリング処理をすることによっても膜強度の改良が可能である。

【0033】但し、これらの熱架橋基の導入やシランカップリング処理により素材自体の屈折率が若干上昇する。その対策として、微粒子をコア-シェル化してコア部にはフッ素含量の多い重合体を使用し、シェル部に熱架橋基を導入するかシランカップリング剤と反応可能な官能基を有する重合体とすることが有効である。

【0034】このような低屈折率を有する微粒子層は、図1に示す単層膜だけでなく、多層膜の最上層として用いる事もできる。図2に、基材フィルム上に基材の屈折率よりも高い屈折率を有する層2を設け、さらにその上に含フッ素重合体微粒子を含む層を設けた反射防止膜を示す。このように多層化する事によって広い波長領域において有効な反射防止膜を得る事は、従来の技術と同様な原理に基づくものである。例えば、特開昭59-50401号公報に示されているように、2層膜では、20 基材と接する第一層の膜の屈折率n1と膜厚d1および第一層と接する第二層の屈折率n2と膜厚d2が以下の関係を満たすようにする事によって、反射防止膜としての作用が最適化される。このような多層膜による反射防止条件については古くから公知である。

※樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないし芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ジシクロ硬化を可能にした各種変性樹脂またはアレポリマを含む組成物などが好ましく用いられる。また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものを用いられる。上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維系系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機機置されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。

【0038】これらのケイ素系化合物は一般式

$R^1 \text{A} R^2 \text{B} \text{SiX}_3 \text{ (a + t)}$

（ここでR¹、R²は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタリルオキシ基でないシラ基を有する炭化水素基、又はアルコキシル、アルコキシアルコキシル、ハロゲンないしアルシロキシ基から選ばれた加

水分解可能な置換基。a、bは各々0、1または2でかつa+bが1または2である。)であらわされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0039】これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機キ素化合物中に混合分散される。

【0040】被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ-*i*-ソフプロボキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-*i*-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-*i*-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノエチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用でき

るものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルが用いられる。

【0041】本発明の低屈折率反射防止層は一般によく知られた方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。また必要に応じて、米国特許第2,761,791号、3,508,947号、2,941,898号、及び3,526,528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0042】本発明の低屈折率反射防止層は、中間層としてハードコート層、防湿、帯電防止層等を設ける事もできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマーの他に、シリカ系の物が使用できる。

【0043】本発明の低屈折率反射防止膜層の表面に有機、無機化合物によって凹点を形成し、外光を散乱させて景色等の写り込みを防ぐアンチグレア効果を付与することもできる。また、この反射防止膜は単独であるいはアンチグレア効果を併用して液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)などの画像表示装置に適用し、外光の反射を防止することで、視認性を大幅に改良することができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

乳化成合により表1に示す微粒 β ($B-1 \sim B-5$)を得た。

【0045】

【表1】

【表1】

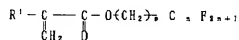
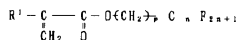
15

16

表1

微粒子	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	粒径 (nm)
B - 1	9 8		2					5 0
B - 2		9 8		2				4 7
B - 3		9 0			1 0			5 5
B - 4		9 5				5		4 8
B - 5		9 0					1 0	5 1

* 重合比は重量%で記載

P 1 : 下式の $R^1 = H$ 、 $p = 1$ 、 $n = 1$ であるモノマーP 2 : 下式の $R^1 = CH_3$ 、 $p = 1$ 、 $n = 2$ であるモノマー

P 3 : アクリル酸 2-エチルヘキシル

P 4 : メタクリル酸メチル

P 5 : メタクリル酸グリシジル

P 6 : メタクリル酸

P 7 : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

【0046】これらの微粒子を表2の組成でブレンドした水溶液 (E-1~E-3) をトリアセナルセルワース (TAC) フィルム上にスピンコータを用いて塗布し、80℃で30分乾燥し、含フッ素微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成した。得られた膜 (X-1)*

* (X-3) について屈折率、視感反射率の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表3に示した。

【0047】

【表2】

*2

塗布液	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	備考
E-1	20	80				実例1、2
E-2			40	60		実例1、2
E-3			50		50	実例1、2
E-4	100					比較例1
E-5		100				比較例1
E-6				100		比較例1
E-7					100	比較例1

* 重合比は重量%で記載

【0048】

*50※【表3】

実施番号	屈折率	透過反射率	膜強度	備考
X-1	1.28	0.8%	○	実施例1
X-2	1.30	0.7%	○	実施例1
X-3	1.31	0.8%	○	実施例1
X-4	1.38	1.8%	△	比較例1
X-5	1.31	0.8%	x	比較例1
X-6	1.31	0.8%	x	比較例1
X-7	1.31	0.8%	x	比較例1

【0049】比較例1

実施例1で得られた微粒子を表2の(E-4~E-7)に示すとおり実施例1と同様にトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上にスピンコートを用いて塗布し、80℃で30分乾燥し、含フッ素微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成した。得られた膜(X-4~X-7)について屈折率、透過反射率の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表3に示した。

【0050】実施例2

TACフィルムに3重量%のポリスチレン(商品名:トキ

表4

実施番号	屈折率	透過反射率	膜強度	備考
X-8	1.29	0.2%	○	実施例2
X-9	1.30	0.3%	○	実施例2
X-10	1.31	0.4%	○	実施例2

【0052】本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は従来より用いられてきた多層蒸着型の反射防止膜と同等の性能を有するだけでなく十分な膜強度を有していることがわかる。

【0053】

【発明の効果】本発明ではポリマー微粒子をブレンドし官能性基を導入することによって積層で生じた空隙を損なうことなく、粒子間の付着性を改良することができる。これによって反射防止膜としての性能を悪化させることなく膜強度、耐傷性を改良することができる。 ※

*ーボレックスGPPS525-51(三井東圧製)を含有トルエン溶液をスピンコートを用いて塗布し、屈折率1.585、膜厚160nmの高屈折率層を形成した。続いて、高屈折率層上に実施例1と同様に表2に示す液(E-1~E-3)を塗布、乾燥し、得られた膜(X-8~X-10)について屈折率、透過反射率の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を、表4に示した。

【0051】

【表4】

※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層による反射防止膜の断面図を示す。

【図2】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層と、基材よりも高い屈折率を有する層から成る反射防止膜の断面図を示す。

【符号の説明】

1: 含フッ素重合体微粒子層
2: 高屈折率層
3: 基材

【図1】



【図2】

